

0040-4039(93)E0290-Z

μ -[9.10-Anthracendiyl-bis-methoxy-carben]-bis(pentacarbonylwolfram) - ein zweikerniger Organyl(alkoxy)-carben-Komplex

Thomas Albrecht und Jürgen Sauer *

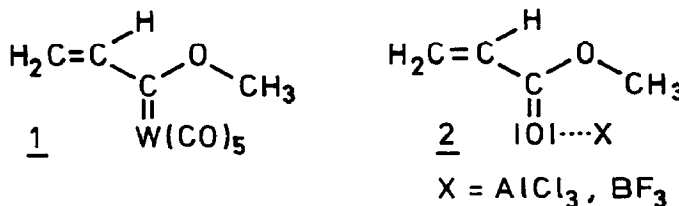
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg, D-93040 Regensburg, Germany

Heinrich Nöth

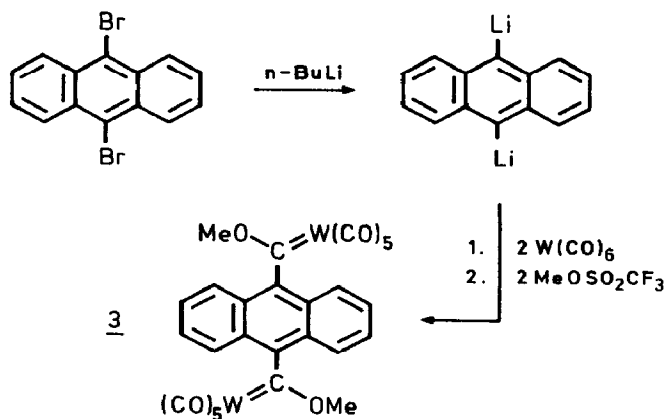
Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D-80333 München, Germany

Abstract: Synthesis and X-ray analysis of carbene complex **3** are described.

Vinyl-methoxy-carben-Komplexe haben sich in den vergangenen Jahren als reaktive und selektive 2π -Komponenten bei inter- und intramolekularen (4+2)-Cycloadditionen des Diels-Alder-Typs erwiesen ^{1, 2}. Wie die von uns durchgeführten kinetischen Messungen mit dem Carben-Komplex **1** zeigten, liegt seine Reaktivität nur etwa 30-70 mal unter der des Acrylsäureester-Aluminiumchlorid-Komplexes der Struktur **2** ³.



Es war daher von Interesse, zu überprüfen, ob die funktionelle Gruppe $\text{CH}_3\text{OC}=\text{W}(\text{CO})_5$ 4π -Systeme zu elektronenarmen Dienen für Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf ⁴ umzuwandeln vermag. Unlängst berichteten Wulff und Mitarbeiter Befunde an entsprechend substituierten α -Pyronen, welche positive Resultate erhoffen lassen ⁵. Um Komplikationen bei Verwendung unsymmetrischer Diene zu vermeiden, versuchten wir die Synthese eines symmetrischen zweikernigen, Methoxy-carben-Komplexes des Anthracens.



Der Halogen-Metall-Austausch von 9,10-Dibromanthracen mit n-Butyllithium gelingt in Ether bei 0 °C glatt ⁶⁾. Die Reaktion mit Wolframhexacarbonyl verläuft in THF heterogen, es gelingt die Isolierung eines gelben, wasserlöslichen, in THF unlöslichen Salzes, das sich in Methylenchlorid-Suspension mit Trifluormethansulfonsäureester in den zweikernigen Carben-Komplex **3** umwandeln läßt.

Das in Form feiner roter Nadeln anfallende Produkt gibt korrekte Werte bei der Elementaranalyse, zeigt das erwartete Muster des MD-Peaks bei 910 ($C_{28}H_{14}O_{12}W_2$) und ist einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich ⁷⁾. Das Molekül **3** besitzt eine kristallographisch bedingte C_i -Symmetrie, weshalb die $W(CO)_5$ -Gruppen trans-ständig angeordnet sind. Die Bindungslängen zeigen keine ungewöhnlichen Werte; auffallend ist jedoch, daß die WC-Bindungslängen zu den Carbonyl-Gruppen den relativ großen Bereich von 2,035(7) - 2,069(7)Å überstreichen. Der C6-O6-C14-Winkel ist stark aufgeweitet (121,1°), desgleichen der W1-C6-O6-Winkel, als Folge der sterischen Wechselwirkung der $W(CO)_5$ - mit der Methoxy-Gruppe.

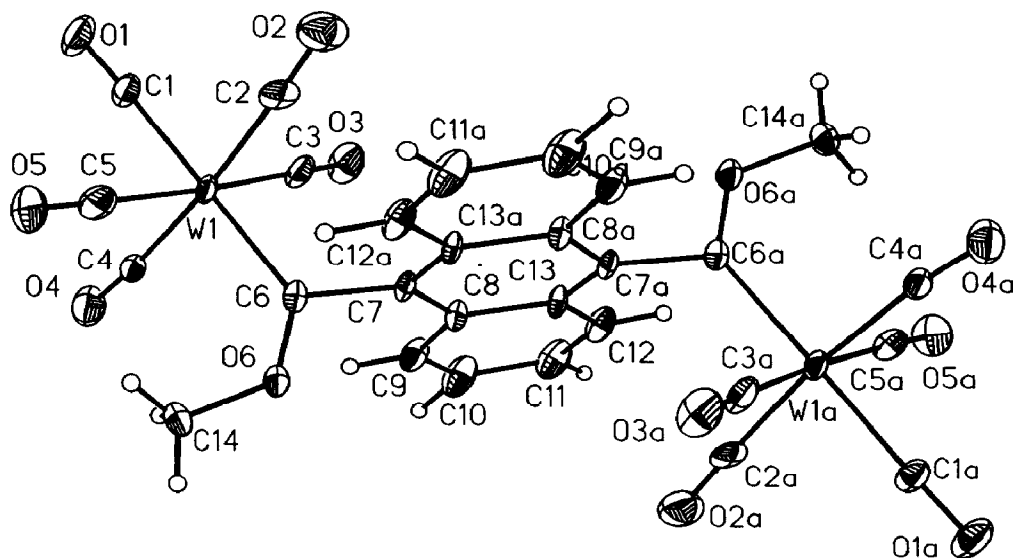


Abb. ORTEP-Plot des Methoxy-carben-Komplexes **3**

¹H-NMR-Untersuchungen in CD_2Cl_2 und D_8 -Toluol zeigen, daß in Lösung im Gegensatz zum Kristall verschiedene Konformere bezüglich der $COCH_3$ -Gruppen vorliegen. Bei etwa 50 °C tritt Koaleszenz auf, bei 100 °C in D_8 -Toluol beobachtet man zwei scharfe CH_3O -Signale bei $\delta = 3.77$ und 3.94 etwa im Verhältnis 1:1. Ähnliche Phänomene wurden bereits von Fischer und Mitarbeiter ⁸⁾ an einkernigen Methoxy-carben-Komplexen beobachtet.

Versuche, **3** mit elektronenreichen Dienophilen umzusetzen, blieben vorerst noch erfolglos. Wir nehmen an, daß das 4π -System in **3** durch die beiden $WC(OCH_3)(CO)_5$ -Gruppen sterisch stark abgeschirmt ist.

Danksagung: Der Volkswagenstiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG sei für großzügige finanzielle Unterstützung herzlich gedankt.

Literatur

1. W.D. Wulff und T.S. Powers, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2381. W.D. Wulff, W.E. Banta, W.R. Kaesler, J. P. Lankford, R.A. Miller, C.K. Murray und C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3642. Dort sind alle früheren Publikationen zitiert.
2. K.H. Dötz in *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin 1987. K.H. Dötz, R. Noack und K. Harms, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 1235. Dort sind alle früheren Publikationen zitiert.
3. H. Adam, T. Albrecht und J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* vorstehend.
4. R. Sustmann und J. Sauer, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 779. J. Sauer und H. Wiest, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 269.
5. S.L.B. Wang und W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4550.

6. Die Darstellung des Komplexes **3** nach folgender Vorschrift ist hinsichtlich der Ausbeuten noch nicht optimiert:

Zur Suspension von 4.00 g (11,9 mmol) 9,10-Dibromanthracen in 40 ml abs. Ether, wurden bei 0 °C unter Reinststickstoff innerhalb von 20 Minuten 14.9 ml einer 1.6 molaren n-Butyllithium-Lösung in Hexan zugetropft. Nach Zugabe der ersten Hälfte des metallorganischen Reagens entstand eine klare, gelbbraune Lösung, die bei weiterer n-BuLi-Zugabe in eine orangegelbe Suspension überging, welche noch 20 Minuten gerührt wurde.

Die so erhaltene Suspension wurde mit Stickstoff in eine Lösung von 8.38 g Wolframhexacarbonyl in 50 ml THF gedrückt und anschließend 2 Stunden bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung blieb während der gesamten Zeit heterogen.

Man saugte den Niederschlag ab und trocknete im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz (4.90 g). 3.00 g des gelben Salzes wurden in 10 ml abs. CH₂Cl₂ suspendiert und mit 1.11 g CF₃SO₃CH₃ tropfenweise versetzt, die Reaktionsmischung färbte sich rot. Nach Abziehen flüchtiger Anteile wurde der ziegelrote Rückstand in CH₂Cl₂ an Kieselgel chromatographiert. Nach vorsichtigem Zusatz von Pentan zu der konzentrierten CH₂Cl₂-Lösung kristallisierte **3** in feinen, roten Nadeln: 2.64 g (2,90 mmol, 40%), Schmp. 200 °C (Zers.). C₂₈H₁₄O₁₂W₂ (910.1). Ber.: C = 36.95, H = 1.54. Gef.: C = 36.89, H = 1.61. IR (KBr): 2040, 1975, 1910 cm⁻¹. UV (Dioxan) log ε₃₇₅ = 4.093.

7. Röntgenstrukturanalyse von **3**: Rotes Plättchen, Größe: 0.3 x 0.3 x 0.45 mm, C₂₈H₁₄O₁₂W₂, M_r = 910.1, triklin, Raumgruppe P1 mit Z = 1, a = 7.202 (1), b = 8.058 (1), c = 12.419 (1) Å, α = 77.29 (1), β = 86.67 (1), γ = 83.53 (1)°, V = 698.2 (2) Å³, d = 2.164 Mg/m³, μ = 8.295 mm⁻¹. - Siemens P4-Diffraktometer, MoK_α-Strahlung, 2θ-Bereich: 3-50° in F^h, F^k, F^l. Meßgeschwindigkeit: 1.8 - 60°/min, 0.60 ° Reflexbreite, 4695 Reflexe, davon 2353 unabhängig (R_{int} = 2.22%) und 2237 beobachtet (4σ-Level); min./max. Transmission: 0.094/0.295. - Struktur mit Pattersonmethoden gelöst (SHELXTL PC Programme). Nichtwasserstoffatome mit anisotropen, H-Atome als riding model mit fixierten U in die Verfeinerung einbezogen. R = 3.06 %, R_w = 3.88 %. UVOF 1.59.

Ausgewählte Bindungslängen (in Å):

W1-C1 2.041 (8), W1-C2 2.0637, W1-C3 2.069 (7), W1-C4 2.035 (7), W1-C5 2.043 (7),
W1-C6 2.164 (6), C6-O6 1.311 (8), C6-C7 1.501 (7). -

Ausgewählte Bindungswinkel (in °):

C6-W1-C1 178.4 (3), C2-W1-C4 172.4 (3), C3-W1-C5 176.6 (3), C7-C6-W1 121.1 (4),
C7-C6-O6 106.0 (5), W1-C6-O6 132.9 (4), C6-O6-C14 121.1 (5).

Die Daten zur Kristallstrukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Energie,
Physik, Mathematik, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-57784 hinter-
legt.

8. E.O. Fischer, C.G. Kreiter und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 237.

(Received in Germany 20 October 1993; accepted 22 November 1993)